

ABRIDGED ENGLISH VERSION OF PATENT 2003-48,391

(Prior Art Reference 3)

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2003-48,391

Publication Date: February 18, 2003

Application No. 2001-240,391 filed August 8, 2001

Inventor: Kenji YABUTA

Applicant: Mitsubishi Paper Mills Limited

Title of the invention: IC Card

(Abstract)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high quality IC card, which has high gloss and is excellent in printing density and ink absorbency and in which the water resistance and light resistance of a printing image are improved.

SOLUTION: In the IC card, on at least one side of which an ink absorbing layer and a gloss revealing layer are provided on the order named, the gloss revealing layer consists of colloidal particles having the particle diameter of 300 nm or less, a water-soluble adhesive and an ultraviolet light absorber. Especially, by employing an ultraviolet light absorbable cationic polymer as the ultraviolet light absorber, the water resistance of the image is improved. The water-soluble adhesive employed in the IC card is one selected from the group consisting of polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol and a cellulosic derivative.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-48391

(P2003-48391A)

(43) 公開日 平成15年2月18日 (2003.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)	
B 4 2 D 15/10	5 2 1	B 4 2 D 15/10	5 2 1	2 C 0 0 5
	5 0 1		5 0 1 Z	2 C 0 5 6
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	A	2 H 0 8 6
27/20		27/20	Z	4 F 1 0 0
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B	5 B 0 3 5
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-240391(P2001-240391)

(22) 出願日 平成13年8月8日 (2001.8.8)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 荻田 健次

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ICカード

(57) 【要約】

【課題】 高光沢で印字濃度及びインク吸収性に優れ、印字画像の耐水性及び耐光性が改良された高品質なICカードを得ること。

【解決手段】 少なくとも片面上にインク吸収層、光沢発現層を順次設けたICカードにおいて、該光沢発現層が、粒子径300nm以下のコロイド粒子、水溶性接着剤及び紫外線吸収剤からなることを特徴とするICカードである。特に紫外線吸収剤が紫外線吸収性カチオン化ポリマーであることで画像耐水性は改良される。水溶性接着剤がポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール類及びセルロース誘導体より選ばれる水溶性接着剤であるICカード。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも片面上にインク吸収層、光沢発現層を順次設けたICカードにおいて、該光沢発現層が、紫外線吸収剤及び水溶性接着剤と粒子径300nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子からなることを特徴とするICカード。

【請求項2】 紫外線吸収剤が4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物と紫外線吸収能を有する構造単位を結合した重合性ビニル化合物との共重合体からなる紫外線吸収性カチオン化ポリマーである請求項1記載のICカード。

【請求項3】 コロイド粒子が有機微粒子である請求項1又は2記載のICカード。

【請求項4】 水溶性接着剤が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール類及びセルロース誘導体より選ばれる水溶性接着剤である請求項1～3記載のICカード。

【請求項5】 紫外線吸収能を有する構造単位が、2-ヒドロキシベンゾフェノン残基または2-ヒドロキシベンゾトリアゾール残基であることを特徴とする請求項2～4記載のICカード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面にインク吸収層及び光沢発現層を設けたICカードに関するものであり、高光沢、高濃度で、インク吸収性に優れ、画像の耐水性、耐光性に優れたICカードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、テレホンカード、定期乗車券、乗車券購入カード、ハイウェイカード、プリペイドカード、キャッシュカード、クレジットカード、IDカード、ICカード、会員証カード等の各種カードが情報記録媒体として、広く利用されている。これらのカードは多くの情報を安全に、信頼性高く記録、運用する目的で磁気ストライプ等の磁気記録から光記録、ICメモリー記録へと移行しており、用途の多様化もあいまって、これらを組み合わせた複合カードも存在する。

【0003】ICカードは、磁気カードと比較して、格段に記憶容量が大きいこと、高度なセキュリティー機能を有していること、カード自体でデータ処理が可能であることなどから、今後の有望な情報媒体として考えられている。そのカードは、データの入出力はカードに設置された端子の接触で行われる接触式ICカードと通信コイルを内蔵し、離れた場所からデータの入出力が可能な非接触式ICカードに大別される。ところが、接触式ICカードは、静電気破壊に対する対策、端子電極の電気的接続不良、リーダー/ライターの機構が複雑であるなどの問題を有している。これに対し、非接触式ICカードは、接点が必要で損傷や摩耗に強く、振動・ちり・遮蔽物にかかわらず読みとれること、リーダー/ライター

に駆動部が必要でメンテナンスコストが安いこと等が上げられる。このように非接触式ICカードは、利用者の立場からみた場合、毎回カードを取り出してリーダー/ライターに差し込まなくても、かざすあるいはただ通り過ぎるだけで、読み取り書き込みが終了するので利便性が高い。

【0004】そこで、近年では、非接触式ICカードが開発され、このカードの特徴を利用した新しい適用が進展している。この非接触式ICカードの製造方法としては、ラミネート方式又は射出成形方式で行われている。ラミネート方式は、センターコアシートにICモジュールを入れ、その両面にオーバーシートを積層して熱プレス又は、接着剤をオーバーシートに塗布して圧着する方法である。また、射出成形方式は、ICモジュールが固定されたシートを金型内に挿入し、もう一方の金型面にシートをセットして、その金型の隙間に樹脂を射出注入する方法である。

【0005】ところで、これらのICカードは各種情報を人間が目視で把握、確認できない不可視情報として記録されており、専用の読み書き装置にかけないと記録情報を取り出すことができない。人間が目視で確認できる記録情報は人名、会員番号、口座番号などの一部の固定情報などをエンボス加工、熱転写印字などの表示方法により、カード表面に設ける可視表示部に表記することで成されてきた。特に顔画像の様な階調性を要求される情報には高精細で濃度階調表現が可能な昇華熱転写法等で表記されてきた。

【0006】しかし、従来の熱転写記録法では、熱転写記録した画像にムラや抜けなどが生じる不良品がしばしば発生するという問題があった。

【0007】この問題は、昇華型熱転写記録によってカード上に顔画像等の階調性の画像を記録する際に特に顕著であり、問題が大きなものとなっている。

【0008】この不良品の発生する原因が、熱転写記録法で画像を記録する面である受像面の平面性にあり、受像面に凹凸が存在し、平面性が損なわれていると、熱転写記録を行う際に、画像に抜けやムラが発生してしまう。

【0009】従って、ICカードのように複数の層の間にICチップを挿入して形成されるカードは、カードの湾曲による平面性の劣化、断裁によって生じたゴミが層間に混入されたり、表面に付着したりすることによる平面性の劣化、またはICチップを層間に挿入することに伴う平面性の劣化が起こりやすいため、特に画像の不良が発生する確率が大きく、不良品の記録カードが発生する確率が大きかった。

【0010】カード表面を均すことにより平面性の劣化を除去することも考えられる。しかし、カード表面を均しても、良好な平面性が得られるとは限らず、逆にICカードのようなカードの場合、圧力をかけることによ

り、内部のICが破壊される恐れもあった。

【0011】そこで特開平10-250267号公報ではICカード上の熱転写の受像面をマット処理することで凹凸の平均化をはかり画像のムラを改良する試みが提案されている。また特開平11-151878号公報ではICカード上の熱転写受像層の下にクッション層を設けることで画質の改良をはかる事が提案されている。しかしながら、ICカードの受像面に直接接触させる事で画像を得る熱転写法では画質の改良に限界があった。

【0012】また、ICカードは繰り返して使用される為に、単にICカード上にインクジェット記録が可能な層を設けただけでは画像の耐水性、耐光性と云う保存性が悪く、高光沢、高濃度で、インク吸収性に優れるのみでなく、画像の耐水性、耐光性の改良が要求されていた。特にICカードは多数回繰り返して使用される為に強固な画像保存性が要求されていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況に鑑み成されたものである。

【0014】本発明は、平面性が多少損なわれているカードであっても、熱転写記録のような接触型ではなく非接触のインクジェット記録法により、良好な高精細画像を記録することを可能にし、常に高品質で画像保存性の良好な画像を有するICカードの安定した製造を可能にすることを目的とするものである。特に平面性の劣化が湾曲や、内部にICチップ等が挿入されることによって生じる緩やかで大きな凹凸であっても、高品質で画像保存性の良好なICカードの安定した製造を可能にすることを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ICカードにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、十分なインク吸収性を有するインク吸収層上に、紫外線吸収剤及び水溶性接着剤と粒子径300nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子からなる光沢発現層を設けることで、高光沢、高濃度でインク吸収性に優れるのみならず、画像の耐水性、耐光性に優れたICカードを提供できることを見いだした。特に紫外線吸収剤として4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物と紫外線吸収能を有する構造単位を結合した重合性ビニル化合物との共重合体からなる紫外線吸収性カチオン化ポリマーを使用することで画像の耐水性に優れたICカードを提供することが出来た。

【0016】すなわち、本発明は、少なくとも片面上にインク吸収層、光沢発現層を順次設けたICカードにおいて、該光沢発現層が、紫外線吸収剤及び水溶性接着剤と粒子径300nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子からなることが好ましい。

【0017】紫外線吸収剤が4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物と紫外線吸収能を有する構造

単位を結合した重合性ビニル化合物との共重合体からなる紫外線吸収性カチオン化ポリマーであることが好ましい。

【0018】コロイド粒子が有機微粒子であることが好ましい。

【0019】水溶性接着剤が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール類及びセルロース誘導体より選ばれる水溶性接着剤であることが好ましい。

【0020】紫外線吸収能を有する構造単位が、2-ヒドロキシベンゾフェノン残基または2-ヒドロキシベンゾトリアゾール残基であることが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に記す。

〔光沢発現層〕本発明のICカードにおける光沢発現層は、紫外線吸収剤及び水溶性接着剤と粒子径300nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子を必須成分とするものである。特に紫外線吸収剤が4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物と紫外線吸収能を有する構造単位を結合した重合性ビニル化合物との共重合体からなる紫外線吸収性カチオン化ポリマーを用いることで画像の耐水性の優れたICカードを提供できる。

【0022】本発明のICカードにおける光沢発現層を形成するコロイド粒子とは、水中或いは有機溶剤中に懸濁分散してコロイド状をなしているものであり、動的散乱法により測定される平均粒子径が300nm以下の無機粒子或いは有機粒子である。ここで、インクジェット記録された画質を決定する印字濃度は、インク吸収層の印字濃度のみならず、光沢発現層の透明性も重要となり、光沢発現層の塗被組成物に適用するコロイド粒子の平均粒子径が300nm以下であると印字濃度の良好な画質を得ることができる。このようなコロイド粒子としては、例えば、コロイダルシリカ、気相法シリカやペーマイト、擬ペーマイト等のアルミナゾルやコロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物又はその水和物、或いは特公昭47-26959号公報に提案されているようなコロイド状シリカ粒子表面をアルミナコーティングした粒子等の無機粒子、又は、ポリスチレン、メチルメタクリレート、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル共重合体、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン等の有機粒子が挙げられ、単独或いは2種類以上を併用することもできる。

【0023】かかるコロイド粒子の使用は高光沢、高濃度でインク吸収性に優れたICカードを提供するのに不可欠なものであり、粒子径300nm以下の無機粒子でも十分にその効果を発揮し得るものであるが、特に粒子径300nm以下の有機微粒子を使用した場合には光沢度や画像の耐水性向上の効果が著しい。このような効果は画像記録後に光沢発現層を加熱によって熱溶融させる事で更に顕著に達成できる。

【0024】本発明において、上記のようなコロイド粒子中でも、カチオン性コロイド粒子が、インク中の色素の定着性に優れることから特に好ましい。カチオン性コロイド粒子とは、該粒子の表面が正に帯電した粒子を指し、粒子表面の電荷が正であることにより、静電気的な相互作用によってインク中の色素のスルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基等と不溶な塩を形成して、光沢発現層で該色素を定着することが可能となる。さらに、該粒子自体にはインクの溶媒成分を吸収するだけの容量がないことから、溶媒成分が光沢発現層を通過してインク吸収層に浸透することになる。このような粒径300nm以下のカチオン性の有機粒子としては特開平5-254251号公報等に記載されている有機粒子を好適に使用することができる。

【0025】又、本発明のICカードにおける光沢発現層には、コロイド粒子と併用して公知の白色顔料を1種類以上用いることができるが、該顔料は一般に粒子径が大きく不透明性が生じるため、該顔料の粒子径にもよるが、該粒子/顔料の質量比としては80/20以上、より好ましくは90/10以上である。

【0026】本発明のICカードにおける光沢発現層を形成する紫外線吸収剤はベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体等通常公知の紫外線吸収剤が好適に使用される。かかる紫外線吸収剤が溶液である場合はそのまま光沢発現層構成組成物と共に混合して使用可能である。例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（市販品には白石カルシウム製、シーソーブ101がある）は水に可溶、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール（市販品には城北化学社製JF-77、或いは白石カルシウム社製のシーソーブ701がある）は高pHでは水可溶となる。水不溶のものも多いが、不溶の粉体やエマルションの場合は、記録層の透明性や平滑性を損なわないために、平均粒径を500nm以下に調整することが好ましい。平均粒径に特に下限はなく、1nm程度のものまで得られる。500nm以下に調整するのは上記に示した機械的手段（breaking down法）が挙げられる。また、紫外線吸収剤の添加量は好ましくはコロイド粒子100重量部に対して0.5～25重量部程度添加できる。紫外線吸収剤の添加量が少なすぎると耐光性の効果が不十分となる恐れがあり、多すぎても効果が飽和する。特に紫外線吸収剤が4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物と紫外線吸収能を有する構造単位を結合した重合性ビニル化合物との共重合体からなる紫外線吸収性カチオン化ポリマーを用いることで、かかる紫外線吸収性カチオン化ポリマーは、インク中の染料成分である $-SO_3Na$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-NH_2$ 基などと反応して水に不溶な塩を形成することからインク定着性の機能を有し、耐水性向上の効果を発揮することができる。さらに、紫外線吸収性の機能を有し、画像の耐光

性としての効果を発揮することができる。

【0027】本発明の紫外線吸収性カチオン化ポリマーは、紫外線吸収能を有する構造単位、即ち2-ヒドロキシベンゾフェノン残基、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール残基などが重合性ビニル化合物モノマーの主鎖に結合したものと4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物との共重合体が好ましい。

【0028】紫外線吸収能を有する構造単位を結合した重合性ビニル化合物（p）と4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物（q）との共重合体における共重合比（p/q）は、適宜設定することができる。水溶性タイプや自己分散性タイプの紫外線吸収性カチオン化ポリマーについては、p、qの比率をそれぞれ変化させることにより得ることができる。例えば、4級アンモニウム塩基を結合した重合性ビニル化合物の比率を下げた場合には、水溶性タイプから自己分散性タイプの方向に移行してくる。

【0029】紫外線吸収能を有する構造単位としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体、サリチル酸系誘導体、シアノアクリレート系誘導体など、好ましくは2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体を挙げることができ、例えば、以下のとおり例示することができる。

【0030】1）2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、ビス（2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-アクリロイルオキシ）エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-メタクリロイルオキシ）エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-メチル-2-アクリロイルオキシ）エトキシベンゾフェノンなど。

【0031】2）2-ヒドロキシベンゾトリアゾール誘導体 2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-3',5'-ジ- α -ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'- α -ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- α -ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-（3',4',5'-テトラヒドロフタルイミドメチル）-5'

ト、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N、N-ジメチルアミン、N-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-N、N-ジエチルアミンなどが挙げられる。

21

31

41

【0038】コロイド粒子100固形質量部に対する上記のような紫外線吸収性カチオン化ポリマーの配合量は、10～70固形質量部であり、より好ましくは20～50固形質量部である。ここで、該紫外線吸収性カチオン化ポリマーの配合量が10固形質量部未満では、紫外線吸収性カチオン化ポリマーのバインダー性が劣るため、光沢発現層の強度が低下し、十分な接着性が得られないばかりか、光沢度も低下してしまうため好ましくない。更に耐水性、耐光性も低下する。又、70固形質量部を越えるようになると紫外線吸収性カチオン化ポリマーにより形成される空隙のない皮膜部分が多くなり過ぎるため、インク吸収性に劣り、印字濃度も低下する。

51

【0039】さらに、本発明の光沢発現層中には、水溶性接着剤が添加される。水溶性接着剤の存在は、光沢発現層とインク吸収層との界面の接着性を向上させるのみならず、紫外線吸収性カチオン化ポリマーによるインク吸収性低下を防ぎ、水性インクとの親和性の観点から画像濃度向上に寄与すると考えられる。かかる水溶性接着剤として、特にポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール類及びセルロース誘導体がインク吸収性を上げて画像濃度を向上させる点から好ましい。例えば、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコ

ール類、ポリビニルピロリドン（誘導体、共重合体を含む）、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体が印字濃度が高く、好適に使用できる。配合量としては、紫外線吸収性カチオン化ポリマーと水溶性接着剤の比率は10/1～1/1の範囲が好適である。水溶性接着剤の比率が高いと耐水性低下を起こし、逆に紫外線吸収性カチオン化ポリマーが高いとインク吸収性低下を起こして画濃度を低下させる。

【0040】又、本発明の光沢発現層中には、本発明の効果を阻害しない範囲で、蛍光増白剤、酸化防止剤、界面活性剤、滑剤、カチオン性色素定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【0041】本発明における光沢発現層の塗工量は乾燥固形分で1～20g/m²、より好ましくは3～10g/m²である。光沢発現層は、上記のコロイド粒子及び紫外線吸収性カチオン化ポリマー、水溶性接着剤を水に溶解し、従来公知の塗工法を用いて塗工することができる。このような塗工法としては、例えば、ブレード方式、エアードクター方式、スクイズ方式、エアナイフ方式、リバースロール方式、グラビアロール及びトランスファーロール方式、バー方式及びカーテン方式等を挙げることができる。

【0042】〔インク吸収層〕本発明におけるICカードのインク吸収層は、従来公知のインク吸収層をいずれも好適に用いることができるが、しかしながら、例えば、特開昭60-224578号公報、同60-234879号公報等に提案されているような水溶性樹脂のみからなるか、或いは水溶性樹脂を主成分とするようなインク吸収層であるよりも、例えば、特開昭60-204390号公報や特開平2-198889号公報等に提案されているような、BET法による比表面積の大きな無機顔料を主体としたインク吸収層が、インク吸収性、画像の鮮鋭性、色再現性等の点から好ましい。

【0043】本発明のICカードのインク吸収層としてより好ましい、無機顔料を主体としたインク吸収層について以下に具体的に示す。ここで、無機顔料とは、BET法による比表面積が100m²/g以上であり、さらに好ましくは100～700m²/gの無機顔料である。このような比表面積の無機顔料を使用することにより、高い印字濃度及び優れたインク吸収性を発現させることができる。無機顔料のBET比表面積が100m²/g未満であると、十分な印字濃度及びインク吸収性が得られない。

【0044】このような無機顔料としては、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、或いは混合して用いるこ

とができ、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

21 【0045】本発明におけるICカードには、上記の無機顔料の中でも、特に合成非晶質シリカを用いることが好ましく、印画濃度に優れるICカードを得ることができる。このような合成非晶質シリカとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同61-141584号公報、同61-230979号公報、同62-292476号公報等に記されているような、ケイ酸のゲル化により、SiO₂の三次元構造を形成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、その代表的な物性値範囲としては、平均粒子径10nm～20μm程度、ハンター白色度90以上、細孔径10～2000オングストローム程度を有する。

31 【0046】このような合成非晶質シリカは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズカシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP-78A、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-87、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカシルC-402、ミズカシルC-484（以上水沢化学製）、トクシールU、トクシールUR、トクシールGU、トクシールAL-1、トクシールGU-N、トクシールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレックス、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70、ファインシールRX-70ファインシールA、ファインシールB（以上、徳山ソーダ製）、カーブレックスFPS-101、カーブレックスCS-7、カーブレックス80、カーブレックスXR、カーブレックス67（以上、塩野義製薬製）、サイロイド63、サイロイド65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド74、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド620、サイロイド800、サイロイド150、サイロイド244、サイロイド266（以上、富士シリシア化学製）等が挙げられる。

51 【0047】本発明におけるインク吸収層には、上記のような無機顔料と併用して、カチオン性コロイド粒子を添加することもできる。ここでカチオン性コロイド粒子とは、光沢発現層を構成するカチオン性コロイド粒子と同様のものであり、光沢発現層にて定着されず、インク

吸収層中に浸透してきた微量の色素を確実に定着させることができる。

【0048】本発明におけるICカードのインク吸収層において、上記のような無機顔料を支持体上に強固に固定する目的から、必要に応じてバインダー樹脂を用いることができる。好適に用いることのできるバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコール等；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤を一種以上、単独で或いは混合して用いることができる。その他、公知の天然、或いは合成樹脂バインダーを単独で或いは混合して用いることは特に限定されない。

【0049】ここで、本発明のインク吸収層において、上記のような無機顔料100固形質量部に対するバインダー樹脂の配合量としては3〜70固形質量部、より好ましくは5〜50固形質量部であり、3固形質量部未満ではインク吸収層の塗層強度が不足し、又、70固形質量部を超えるとインクジェット記録装置の種類によってはインク吸収能が不足するため、インクが溢れ好ましくない。

【0050】さらに、その他の添加剤として、カチオン性色素定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、防曇剤、防パイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤及び酸化防止剤等を適宜添加することもできる。

【0051】特に、インク中の色素のスルホン基、カルボキシル基、アミノ基等と不溶な塩を形成する2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩からなるカチオン性色素定着剤を添加すると、インク吸収層にて良好に色素が捕捉されるため、色彩性の向上や水の滴下、吸湿によるインクの流れだしやしみだしを抑制することができるため好ましい。

【0052】本発明におけるICカードのインク吸収層を支持体上に設ける方法としては、水又はアルコール等

の親水性有機溶剤、或いはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズプレス等の各種装置により支持体上に塗工することができる。又、インク吸収層の塗工後には、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置を用いて平滑化処理を行うことができる。

【0053】本発明におけるICカードにおけるインク吸収層の塗工量は特に制限はないが、1〜30 g/m²が好ましい。塗工量が1 g/m²未満であると十分な印字濃度及びインク吸収性が得られないため好ましくなく、塗工量が30 g/m²を超えると記録シートのカール性が悪化するため好ましくない。又、インク吸収層はある一定の塗工量を数回に分けて塗設する事もできる。

【0054】ICカードの外形寸法及び厚さは、JIS X 6301に準拠している。外形寸法は、次の大小二つの長方形に囲まれ領域にそのすべての縁部が入るように仕上げられる。大きい長方形の長辺85.72mm、短辺54.03mm、小さい長方形の長辺85.47mm、短辺53.92mm。また、厚さは、最大0.80mm、最小0.68mmの範囲に入るように仕上げられる。

【0055】

【実施例】以下の実施例及び比較例においては、特に断らない限り、部は質量部を、%は質量%を意味するものとする。なお、実施例に示す粒子径は、動的光散乱法により求めた平均粒子径である。

【0056】予め、紫外線吸収性カチオン化ポリマーについて、下記にその調製例を示す。

調製例1

2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタクリロイルオキシ）フェニル〕ベンゾトリアゾール30g、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート70g、エチルセロソルブ100gを用い、紫外線吸収剤ポリマー水溶液を合成した。続いて、モノクロル酢酸30gを30分間かけて滴下し、窒素雰囲気下、2時間反応を行なった。反応終了後、室温まで冷却し、水で希釈し、調製例1の紫外線吸収性カチオン化ポリマー水溶液（固形分20重量%）を得た。

【0057】調製例2

2-ヒドロキシ-4-（2-メタクリロイルオキシ）エトキシベンゾフェノン30g、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N、N-ジメチルアミン70g、エチルセロソルブ100gを用い、調製例1と同様にして紫外線吸収剤ポリマー水溶液を合成した。続いて、メチルクロライド30gを30分間かけて滴下し、窒素雰囲気下、2時間反応を行なった。反応終了

後、室温まで冷却し、水で希釈し、調製例2の紫外線吸収性カチオン化ポリマー水溶液（固形分20重量%）を得た。

【0058】調製例3

2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタクリロイルオキシ）フェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール30g、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート70g、エチルセロソルブ100gを用い、調製例1と同様にして紫外線吸収剤ポリマー水溶液を合成した。続いて、ベンジルクロライド30gを30分間かけて滴下し、窒素雰囲気下、2時間反応を行なった。反応終了後、室温まで冷却し、水で希釈し、調製例3の紫外線吸収性カチオン化ポリマー水溶液（固形分20重量%）を得た。

【0059】調製例4

2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン30g、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド70g、エチルセロソルブ100gを、ジムロート、滴下ロート、温度計、窒素導入管、攪拌装置を備え*

〔インク吸収層塗被組成物〕

合成非晶質シリカ (比表面積60m ² /g)	100部
ポリビニルニルアルコール	30部
カチオン性色素定着剤	30部

【0061】次いで、下記の光沢発現層の塗被組成物の固形分濃度35%水溶液をロッドバーにより、乾燥塗布※

〔光沢発現層塗被組成物〕

コロイド粒子 (平均粒子径65nm)	100部
2-〔2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール	3部
ポリビニルアルコール	30部

以上のようにしてインク吸収層及び光沢発現層を順次積層したシート他面にアンテナコイルを印刷法により作成し、ICチップを接続してICモジュールを得た。次に、別の、厚み125μmの白色PETフィルムを用意し、インクジェット記録層側を金型の面に真空吸着固定し、別の白色PETフィルムとの間にポリブチレンテレフタレート樹脂を射出し、その後金型を圧縮させて、厚さ760μmとし、冷却後金型から取り出し、外形寸法が、長辺85.6mm、短辺54.0mmのICカード★51

〔インク吸収層塗被組成物〕

合成非晶質シリカ (比表面積60m ² /g)	100部
ポリビニルニルアルコール	30部
カチオン性色素定着剤	30部

【0063】次いで、下記の光沢発現層の塗被組成物の固形分濃度35%水溶液をロッドバーにより、乾燥塗布

〔光沢発現層塗被組成物〕

コロイド粒子 (平均粒子径65nm)	100部
-----------------------	------

*たセパラブルフラスコに投入し、窒素導入管から窒素を導入しながら、80℃まで昇温した。その後、少量のエチルセロソルブに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.1gを4分割し、30分間で滴下した。滴下終了後、窒素雰囲気下、2時間反応させて、紫外線吸収剤ポリマー水溶液を合成した。続いて、ジエチル硫酸30gを30分間かけて滴下し、窒素雰囲気下、2時間反応を行なった。反応終了後、室温まで冷却し、水で希釈し、調製例4の紫外線吸収性カチオン化ポリマー水溶液（固形分20重量%）を得た。

【0060】実施例1

下記の操作によりインク吸収層及び光沢発現層を有するICカードを作成した。

（1）インク吸収層の形成

厚さ125μmの白色PET上に、下記のインク吸収層の塗被組成物の固形分濃度14%水溶液をエアナイフコーターにより、乾燥塗工量10g/m²となるように塗工、乾燥した。

※量が7g/m²となるように塗工・乾燥して光沢発現層を積層した。

★にした。

【0062】実施例2

下記の操作によりインク吸収層及び光沢発現層を有するICカードを作成した。

（1）インク吸収層の形成

厚さ125μmの白色PET上に、下記のインク吸収層の塗被組成物の固形分濃度14%水溶液をエアナイフコーターにより、乾燥塗工量10g/m²となるように塗工、乾燥した。

量が7g/m²となるように塗工・乾燥して光沢発現層を積層した。

調整例1で作成した紫外線吸収性カチオン化ポリマー
ポリビニルアルコール

20部
30部

以上のようにしてインク吸収層及び光沢発現層を順次積層したシートの他面にアンテナコイルを印刷法により作成し、ICチップを接続してICモジュールを得た。次に、別の、厚み125 μ mの白色PETフィルムを用意し、インクジェット記録層側を金型の面に真空吸着固定し、別の白色PETフィルムとの間にポリブチレンテレフタレート樹脂を射出し、その後金型を圧縮させて、厚さ760 μ mとし、冷却後金型から取り出し、外形寸法が、長さ85.6mm、短辺54.0mmのICカードにした。

【0064】実施例3

光沢発現層のコロイド粒子を、カチオン性の有機粒子 *

〔光沢発現層塗被組成物〕

ポリスチレン系有機粒子

100部

(平均粒子径200nm)

調整例2で作成した紫外線吸収性カチオン化ポリマー

20部

ポリビニルピロリドン

30部

【0067】実施例6

31 ※2と同様にして実施例6のICカードを得た。

光沢発現層が下記の塗被組成物であること以外は実施例※

〔光沢発現層塗被組成物〕

カチオン性の有機粒子

100部

(平均粒子径：52nm、炭素-炭素二重結合を2個と4級アンモニウム塩基を有する乳化剤により架橋されたポリスチレン微粒子)

調整例3で作成した紫外線吸収性カチオン化ポリマー

20部

ヒドロキシプロピルメチルセルロース

30部

【0068】実施例7

★2と同様にして実施例7のICカードを得た。

光沢発現層が下記の塗被組成物であること以外は実施例★

〔光沢発現層塗被組成物〕

ポリスチレン系有機粒子

100部

(平均粒子径200nm)

調整例4で作成した紫外線吸収性カチオン化ポリマー

20部

ポリビニルアルコール

30部

【0069】比較例1

光沢発現層は設けずに、実施例2のインク吸収層を、乾燥塗工量で17g/m²塗工したのみを、比較例1のICカードとした。

【0070】比較例2

インク吸収層は設けずに、ICカード上に直接光沢発現層を、乾燥塗工量で17g/m²塗工した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例2のICカードを得た。

【0071】比較例3

光沢発現層を、コロイド粒子を除いて紫外線吸収性カチオン化ポリマー及び水溶性接着剤のみからなる層とした以外は、実施例2と同様にして作製し、比較例3のICカードを得た。

【0072】比較例4

光沢発現層を、水溶性接着剤を除いてコロイド粒子及び紫外線吸収性カチオン化ポリマーのみからなる層とした

* (平均粒子径：52nm、炭素-炭素二重結合を2個と4級アンモニウム塩基を有する乳化剤により架橋されたポリスチレン微粒子) とした以外は実施例2と同様にして作製し、実施例3のICカードを得た。

【0065】実施例4

光沢発現層のコロイド粒子を、カチオン性のコロイダルシリカ (平均粒子径80nm) とした以外は実施例2と同様にして作製し、実施例4のICカードを得た。

【0066】実施例5

光沢発現層が下記の塗被組成物であること以外は実施例2と同様にして実施例5のICカードを得た。

以外は、実施例2と同様にして作製し、比較例4のICカードを得た。

【0073】比較例5

光沢発現層を、紫外線吸収性カチオン化ポリマーを除いて水溶性接着剤とコロイド粒子のみからなる層とした以外は、実施例2と同様にして作製し、比較例5のICカードを得た。

【0074】実施例1～7及び比較例1～5の評価は以下に示す方法により行い、結果を表1にまとめて示した。

【0075】〈印字濃度〉各ICカードサンプルを、20℃、65%RHの環境下に24時間の調湿した後、インクジェットプリンター (MJ-700V2C、EPSON製) を用いてブラックインクでベタ印字を行い、印字部の光学反射濃度をマクベスRD-919により測定した。

【0076】〈印字部の鏡面光沢度〉各ICカードサンプルを、20℃、65%RHの環境下にて24時間の調湿した後、インクジェットプリンター（MJ-700V2C、EPSON製）を用いてブラックインクでベタ印字を行ったときの、該光沢発現層表面の鏡面光沢度を測定した。該光沢度はJIS-Z-8741に準じて、入射角度75度として、日本電色工業製、変角光沢度計VGS-1001DPにて測定した。

【0077】〈インク吸収性〉インク吸収性および画像の鮮明性は、重色ベタ印字部分の境界、例えば、赤印字（マゼンタ+イエロー）と緑印字（シアン+イエロー）の境界部分のインクのにじみ具合を、目視で判定した。赤印字部分と緑印字部分が重ならず、分離している場合を特性良好とし、重なりが大きくなって黒線状になる場合を特性不良とした。インク吸収性の悪いものは、著しく画像品位（画像の鮮明性）を損なうため、他の特性、例えば、画像濃度などが良くても、何等意味をなさない。なお、評価基準として、Aは特性が良好、Bは実用上問題ない範囲で良好、Cは実用上問題あり、Dは特性が不良を示す。

【0078】〈画像の耐光性〉画像の耐光性については、インクジェットプリンター（MJ-700V2C、EPSON製）を用いて、マゼンタインクのベタ印字を行った。記録後のインクジェット記録シートを、キセノ*

*ンアークフェードメーター、アトラス製C1-35fを用い、ブラックパネル温度63℃、相対湿度65%RHの環境下で30時間の光照射した前後のマゼンタインク色の色差を測定した。色差は、 $L^*a^*b^*$ （CIEに準拠した表色方法）に従って、光照射前後の各インクジェット記録シートの色を測定した結果を基に、下記数1で規定することができる。色差が大きいほど、色劣化が生じていることを示す。なお、測定は標準光Cとして、ミノルタ製CR100を用いて行った。色差が1.0未満であれば視覚上、色の違いを認識することはほとんどできない。

【0079】

【数1】

$$\Delta E = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

ここで、 ΔE は色差、 ΔL^* および Δa^* と Δb^* は、各々光照射前後の L^* および a^* と b^* の差である。

【0080】〈耐水性〉耐水性は、ブラックインク、シアン、マゼンタ、イエローの各インクでベタ印字した記録シートを流水中に10分間浸し、残存率（残存率=処理後の光学濃度/原画像の光学濃度）を測定した。光学濃度の残存率が90%以上であれば良好であり、85%でも実用上問題のないレベルである。

【0081】

【表1】

試料	光沢度	印字濃度	インク吸収性	耐水性	耐光性
実施例1	58	1.51	A	86	0.76
実施例2	60	1.50	A	91	0.65
実施例3	87	1.53	A	98	0.43
実施例4	62	1.54	A	94	0.58
実施例5	58	1.49	B	92	0.67
実施例6	67	1.56	A	96	0.59
実施例7	57	1.48	B	92	0.68
比較例1	8	1.28	A	59	6.86
比較例2	61	1.04	D	85	0.62
比較例3	60	1.14	C	91	0.62
比較例4	59	1.09	C	92	0.65
比較例5	61	1.53	A	90	5.27

【0082】表1の実施例1～7が示したように、本発明のICカードであれば、光沢、濃度及びインク吸収性に優れ、更に画像耐水性及び耐光性が改良された。実施例2のみ、上記の条件で印字した後に150℃の加熱ロールで光沢発現層を加熱溶融した後に光沢発現層を加熱溶融した後に評価した。実施例1は通常の紫外線吸収剤を光沢発現層に使用したものである。実施例2は紫外線吸収性カチオン化ポリマーを使用したものであり、画像の耐水性はより優れている。実施例2に対して光沢発現

層に有機粒子を用い、更に加熱ロールで処理した実施例3は高光沢で耐水性に優れていた。一方、比較例1では、光沢発現層を設けないICカードであるため、光沢性は全く望めない。比較例2では、インク吸収層を設けずに光沢発現層のみとしたため、光沢、耐光性は優れるものの、インク吸収性が不十分であるために印字濃度の低下を起こした。比較例3では、光沢発現層にコロイダル粒子を添加しなかったため、インク吸収性が劣り、印字濃度が低かった。比較例4では水溶性接着剤が添加さ

れない為に印字濃度が劣った。比較例5では紫外線吸収性カチオン化ポリマーが添加されない為に耐光性が劣った。

【0083】以上から明かなように、本発明によれば、光沢、印字濃度及びインク吸収性に優れ、印字画像の耐水性及び耐光性が改良された高品質なICカードを得ることができる。

【0084】

【発明の効果】本発明では、従来の非接触式ICカードで内部情報の表示を目視で確認でき、高光沢で印字濃度が高く、インク吸収性に優れ、画像の耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録可能なICカードを提供出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード(参考)
B 4 1 M 5/00		G 0 6 K 19/00	K
G 0 6 K 19/077		B 4 1 J 3/04	I 0 1 Z

F ターム(参考) 2C005 MA12
 2C056 EA04 EA13 FB01
 2H086 BA13 BA33 BA34 BA35 BA38
 4F100 AA20B AA20H AH03C AH03H
 AJ06C AK07C AK07H AK21B
 AK21C AK21H AK42A AL06C
 AL06H AR00B AT00A BA03
 BA07 BA10A BA10C CA07C
 CA23B CA23C DE01C DE01H
 GB90 JB07 JD14 JD14B
 JL09 JM10C JN21C YY00C
 5B035 AA07 BA05 BB09 CA02